

(11)特許出願公開番号

特開平11-290878

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

FI

C O 2 F 1/78
 1/00
 1/42
 1/72

C O 2 F 1/78
 1/00
 1/42
 1/72

T
B
Z

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-231419

(22)出願日 平成10年(1998)8月18日

(31)優先權主張番号 特願平10-48580

(32)優先日 平10(1998)2月16日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出題人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72)發明者 楊 敏

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルカ
ノ株式会社内

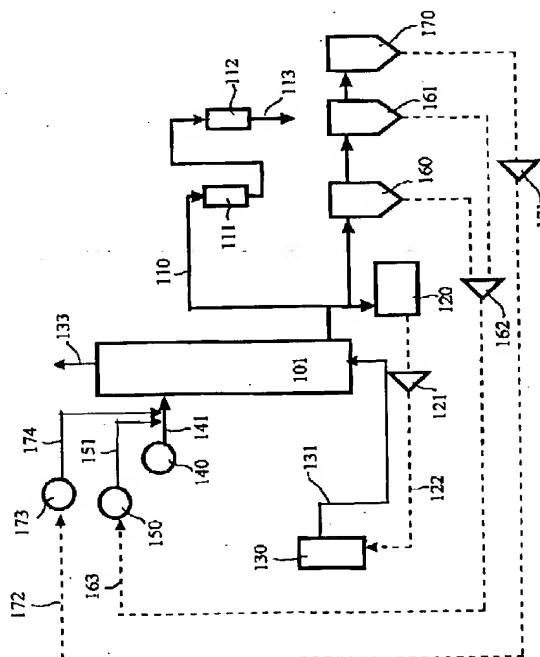
(74)代理人 弁理士 三浦 進二

(54) 【発明の名称】 TOC成分除去の制御方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 オゾンと過酸化水素の所望の比率を維持しつつTOC成分含有水からTOC成分の効率的な除去を可能とする。

【解決手段】 望ましくはTOC成分含有水又はその処理水のTOC値に連動する様にオゾン供給量を制御すると共に、ORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニター（好ましくはORPモニター）による上記処理水の監視（モニタリング）により過酸化水素供給量を制御して、オゾンと過酸化水素を上記TOC成分含有水に供給し、オゾンと過酸化水素から発生するヒドロキシルラジカルでTOC成分を酸化分解、除去して、処理水を得る。この処理水を更にイオン除去装置で処理し、残留有機酸成分等を除去して純水を製造できる。例えば、処理水のORPが200～900mVとなる様に過酸化水素を供給するのが望ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原水としてのTOC成分含有水に過酸化水素とオゾンとを供給してTOC成分を分解して処理水を得るに当たり、ORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニターによる前記処理水の監視（モニタリング）により過酸化水素の供給量を制御することを特徴とするTOC成分除去の制御方法。

【請求項2】 前記過酸化水素の供給量の制御に加えて、更に原水又は処理水のTOC濃度を測定し、前記原水又は前記処理水のTOC濃度の測定値と連動する様にオゾンの供給量を制御することを特徴とする請求項1に記載のTOC成分除去の制御方法。

【請求項3】 過酸化水素とオゾンによりTOC成分を分解する複数の反応槽を多段に用い、全オゾン供給量を最終段の反応槽からの処理水の水質目標値により制御し、pH調整剤の供給量を第1段の反応槽での処理水のpH値により制御し、少なくとも第1段の反応槽への過酸化水素供給量をORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニターによる該反応槽での処理水の測定値により制御することを特徴とする請求項1又は2に記載のTOC成分除去の制御方法。

【請求項4】 第2段反応槽及び／又は存在すれば更に後段の反応槽に供給するオゾンの少なくとも一部として第1段の反応槽に供給したオゾンの排ガスである排オゾンガスを供給することを特徴とする請求項3に記載のTOC成分除去の制御方法。

【請求項5】 原水中のTOC成分を分解して得られる処理水をイオン除去装置により更に処理し、前記処理水中の残留有機酸成分等のイオン成分を除去して純水を製造することを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のTOC成分除去の制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、TOC成分除去の制御方法に関し、特に、TOC成分含有水からTOC成分を除去し、例えば、上水や工業用水等を製造したり、或いは、難分解性TOC成分を含む下水や工業排水等のTOC成分含有水からTOC成分を除去する処理を行い、水回収を行ったり、例えば、半導体や液晶等関連電子工業において洗浄工程に使われる（超）純水の製造や回収を行うためのTOC成分除去の制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オゾン、過酸化水素、紫外線及び各種酸化触媒などを適当に組み合わせることにより、個々のこれらの酸化手段単独よりも酸化力が強いヒドロキシルラジカルが発生する。これらの酸化手段自体は酸素元素と水素元素以外のものを発生しないので、二次汚染の虞が少なく、後段の処理における塩負荷も非常に低くなる。このような特徴から、上記の各種酸化手段の適当な組み合わせやオゾンとアルカリとの組み合わせ（アルカリは

酸化剤では無いが、この組み合わせによりヒドロキシルラジカルが発生する）によりヒドロキシルラジカルを発生させ、これにより被処理水であるTOC成分含有水（以下、時に「原水」と言う）中のTOC成分を酸化分解して、排水の処理、純水、超純水等の製造並びに使用後の純水、超純水からの水回収のためにTOC成分除去を行うことが広く行われている。

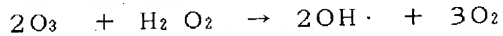
【0003】このように、上記の各種酸化手段の種々の組み合わせやオゾンとアルカリとの組み合わせにより、共通してヒドロキシルラジカルが発生するが、これらの組み合わせは、それぞれ互いに異なった特徴を有する。例えば、過酸化水素と紫外線（UV）との組み合わせは古典的な使い方であるが、反応速度が遅いため、数時間以上の反応時間を要するのが通常である。オゾンと紫外線（UV）との組み合わせは、オゾンによるUV吸収率が非常に高いため、反応速度はかなり速くなるが、紫外線照射装置のためにイニシャルコストとランニングコスト（電力料と紫外線ランプの交換費用を含む）の両方が増加することになる。オゾンとアルカリとの組み合わせは、反応速度が速く、ランニングコストも低い、アルカリ側で反応するため高濃度のTOC成分が原水中に存在する場合に、炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）や重炭酸イオン（ HCO_3^- ）等のラジカルスカベンジャーによる反応阻害を受ける（アルカリ側では、TOC成分の分解生成物の一つである二酸化炭素が炭酸イオンや重炭酸イオンとして存在し、高濃度のTOC成分が原水中に存在する場合には、二酸化炭素の生成量も多くなるため）。一方、オゾンと過酸化水素との組み合わせは、反応速度的には少し劣るが、ラジカルスカベンジャーからの影響が少なく、経済的にも有利であるため、比較的広い使用選択幅を持つものとなる。なお、重炭酸イオンよりも炭酸イオンの方がラジカルスカベンジャーとしての作用が大きい。

【0004】また、上記のいずれのヒドロキシルラジカル発生機構においても、中間生成物として有機酸を生成するため、かかるヒドロキシルラジカル発生機構で更に実質的に完全に二酸化炭素と水にまで酸化分解してTOC成分を実質的に完全に除去するのでは無く、経済的な方法として、生成した有機酸の中で二酸化炭素と水にまで分解されない分を残し、この有機酸残部を後段に設けたイオン除去機構（例えば、イオン交換装置や逆浸透膜（RO）装置等のイオン除去装置）を用いて除去することがある。

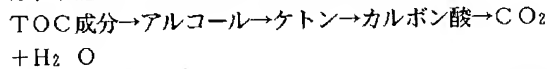
【0005】上述の種々の組み合わせ方法の中ではオゾンと過酸化水素との組み合わせ（以下、「オゾン／過酸化水素法」と称する）は、上述のように、ラジカルスカベンジャーからの影響が少なく、処理コストが比較的安く、経済性においても有利であるため、最も実用的なTOC成分除去処理方法と言われ、このような特徴から、オゾン／過酸化水素法は排水中の難分解性有機物質の分

解、上水や工業用水等の原水中の微量有機物の分解、使用済（超）純水からの微量の有機物の分解除去などの目的で広く用いられている。

【0006】一般的に、オゾン／過酸化水素法によるTOC成分含有水の処理に当たって、先ず、下記の反応式に従って、オゾンと過酸化水素との反応によりヒドロキシルラジカルが生じる。



【0007】このようにして生じたヒドロキシルラジカル（OH・）により有機物質であるTOC成分の分解は、下記のように進行すると言われている。



上記の各段階でヒドロキシルラジカル（OH・）が反応に関与しているが、勿論、TOC成分が元々アルコールである場合はケトンへの転化から始まり、TOC成分が元々ケトンである場合はカルボン酸への転化から始まり、TOC成分が元々カルボン酸である場合はCO₂ + H₂Oへの転化へと進む。

【0008】詰まり、オゾンは酸化剤であり、過酸化水素の役割はオゾンと反応してヒドロキシルラジカル（OH・）を形成することである。従って、TOC成分の分解の効率は、オゾンの供給量だけでなく、過酸化水素とオゾンの比率にも関係している。

【0009】TOC成分含有水からのTOC成分除去の殆どの場合、ヒドロキシルラジカル発生量の制御が行われていないため、安全サイドで装置を運転され、そのため、ヒドロキシルラジカルは常に過剰量となる。また、上述のようにイオン除去機構を設ける場合には、これから得られる処理水のTOC値（TOC濃度）により、ヒドロキシルラジカル発生量をフィードバック制御しようとすると、タイムラグが長くなるのは避けられず、イオン除去機構の前段の残存酸化剤分解工程（例えば、活性炭接触工程）においてTOC成分が吸着又は放出されたりして、安定な制御を確保し難く、また、該処理水のTOC値が非常に低いため、充分な制御幅を確保し難い。そこで、原水のTOC値によるフィードフォワード制御かヒドロキシルラジカルによるTOC成分酸化分解処理水のフィードバック制御を利用して、ヒドロキシルラジカル発生量の制御を行うのが望ましい。

【0010】ヒドロキシルラジカル発生反応に関与するオゾンの供給量の制御は、比較的簡単に行うことができ、原水又はヒドロキシルラジカルによる処理水のTOC濃度を測定し、測定位置（原水又は処理水）に応じてフィードフォワード制御方式又はフィードバック制御方式で行えば良いが、過酸化水素の供給量の制御については確立された方法が無い。一般的に、過酸化水素の最適供給量は、オゾン供給量と化学量論的關係であり、理論量、即ち、過酸化水素／オゾンの重量比が0.354／1となるような量であると言われている。また、反応時

のpHは、一般的に、中性付近であれば良いと言われている。

【0011】また、被処理水である原水中のTOC濃度が高い場合や排ガス中に残留するオゾンを再利用する場合などに、被処理水をオゾン／過酸化水素法で2回以上処理することも提案されている。また、使用済（超）純水から（超）純水を回収する場合に、オゾン／過酸化水素法でTOC成分を分解した後、イオン除去機構により分解処理水中のイオン成分を除去することが行われている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述の様にオゾン／過酸化水素法は最も実用的なTOC成分除去処理方法であるが、オゾン／過酸化水素法において、オゾンと過酸化水素との反応で生成したヒドロキシルラジカルとTOC成分との反応以外に、オゾンとTOC成分との直接反応の可能性もあり、また、ヒドロキシルラジカルとオゾンとの反応や、ヒドロキシルラジカルと過酸化水素との反応もあり、過酸化水素の最適供給（添加）量は、必ずしもオゾンの供給量との関係で理論量になるとは限らない。また、過酸化水素供給量の制御手段についても、有効な制御手段が見出されていない。過酸化水素供給量をオゾン供給量に比例させて制御しようとしても、例えば、オゾン発生器に入力する入力信号値とオゾン発生器からのオゾンの出力（発生量）が非直線性であるために（即ち、通常、オゾン発生器は周波数制御であるが、入力量と実際に発生するオゾン量は比例せず、また、発生したオゾンが直ちに分解する分もある）、正確な制御が難しい。過酸化水素が不足すると、反応効率が悪くなり、オゾンを有効に利用できなくなる。一方、過酸化水素が過剰になると、生成したヒドロキシルラジカルが過剰の過酸化水素と反応して、無駄となる分が生じる。

【0013】従って、本発明は、過酸化水素供給量の有効な制御手段を提供し、オゾンと過酸化水素の所望の比率を維持しつつTOC成分含有水からTOC成分を効率的に除去することを可能とするTOC成分除去の制御方法を提供せんとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するため、本発明者はモデルTOC成分としてイソプロピルアルコール（IPA）等を超純水に溶解したモデルTOC成分含有水（原水）を用いて種々の過酸化水素供給量とオゾン供給量（水中に吸収されたオゾン量）の比率でTOC成分の除去処理を行うと共に、処理水の溶存オゾン濃度、ORP（酸化還元電位、oxidation-reduction potential）、残留過酸化水素濃度をモニタリングしてグラフに表して見た結果、供給（添加）した過酸化水素／水中に吸収されたオゾンの重量比が0.15前後で変曲点が現れることを見出した。分解除去の対象物であるTOC成分の種類、処理温度、原水pH、水理学的滞留

時間等の諸条件により、このような変曲点の位置は多少前後するが、その変化は僅かなものであった。しかも、変曲点以降で上記重量比を大きくしていても、TOC成分の除去効率は殆ど変わらず、処理水のTOC濃度/原水のTOC濃度の比（TOC成分残留率を表す）と過酸化水素供給量/オゾン供給量比の関係を示すグラフにも変曲点が現れることが分かった。過酸化水素とオゾンの反応式から考えると、供給された過酸化水素と水中に吸収されたオゾンとが同一当量である時、ヒドロキシルラジカルの生成効率は最良となる筈であるが、実際に

は、TOC成分の原分子やその分解中間物等の一部がオゾン分子により直接的に酸化されることもあり得るために、このようなオゾン消費分に相当するだけ実際に必要となる過酸化水素量は化学量論的値（理論値、即ち、化学量論的過酸化水素/オゾン重量比=0.354）よりも少なくなる。詰まり、上記の重量比=0.15前後と化学量論的過酸化水素/オゾン重量比=0.354のギャップは、このことを示唆している。

【0015】即ち、本発明者は、処理水のTOC濃度/原水のTOC濃度の比と過酸化水素供給量/オゾン供給量比との関係を示すグラフの変曲点にほぼ相当する過酸化水素供給量/オゾン供給量比の位置にORP及び溶存オゾン濃度と過酸化水素供給量/オゾン供給量比の関係を示すグラフに変曲点があることを知見したのである。一方、処理水のORPや溶存オゾン濃度の場合に比べて、過酸化水素供給量/オゾン供給量比の変化に伴う処理水の過酸化水素濃度の変化はやや穏やかになるが、処理水中の残留過酸化水素が100 μ g/L（リットル）～2000 μ g/L（ppb）にすれば、安定したTOC除去が行えることが分かった。

【0016】本発明は、上記のような知見に基づいて完成されたものである。即ち、本発明は、原水としてのTOC成分含有水に過酸化水素とオゾンを供給してTOC成分を分解して処理水を得るに当たり、ORPモニター（ORP計、ORPセンサー）、溶存オゾンモニター（溶存オゾン計、溶存オゾンセンサー）又は過酸化水素モニター（過酸化水素計、過酸化水素センサー）による前記処理水の監視（モニタリング）により過酸化水素の供給量を制御することを特徴とするTOC成分除去の制御方法を提供するものである。この場合、上記過酸化水素の供給量の制御に加えて、更に原水又は処理水のTOC濃度を測定し、前記原水又は前記処理水のTOC濃度の測定値と連動する様にオゾンの供給量を制御することが好ましい。なお、原水のTOC濃度の測定値と連動する様にオゾンの供給量を制御するフィードフォワード制御より、処理水のTOC濃度の測定値と連動する様にオゾンの供給量を制御するフィードバック制御の方が、分解除去対象物である原水中のTOC源（TOC成分としての有機物質の種類）の影響を受け難く、より正確である点から好ましく、また、場合によっては上記のフィード

ドフォワード制御とフィードバック制御を併用してもよい。

【0017】本発明の方法による過酸化水素供給量制御を更に具体的に説明すると、上述の実験結果に基づいて、過酸化水素供給量をORPモニターにより制御する場合、処理水のORPが200mV～900mV、好ましくは220mV～850mV、更に好ましくは220mV～400mVとなるように過酸化水素を供給するのが望ましく、過酸化水素供給量を溶存オゾンモニターにより制御する場合、処理水の溶存オゾン濃度が10 μ g/L～2000 μ g/L（ppb）、好ましくは50 μ g/L～500 μ g/Lとなるように過酸化水素を供給するのが望ましく、また、過酸化水素供給量を過酸化水素モニターにより制御する場合、処理水の過酸化水素濃度が100 μ g/L～2000 μ g/L（ppb）、好ましくは200 μ g/L～1000 μ g/Lとなるように過酸化水素を供給するのが望ましい。

【0018】この様に、供給する過酸化水素と水中に吸収されたオゾンとの比率を変曲点前後の適切な範囲内に制御すると、TOC成分分解反応の良好な効率を確保できると共に、処理水中の残留過酸化水素の濃度も合理的な範囲内に納めることができる。オゾンに対する過酸化水素の添加率を各モニター値が上記の範囲内に入る程度に制御すれば、オゾンと過酸化水素の利用効率が実質的に最も良くなり、また、処理水中に残留する過酸化水素の濃度も少なく、水を回収する場合に過剰な残留過酸化水素による後段での高負荷等の悪影響も少なくなる。

【0019】本発明の方法によりTOC成分含有水を処理するに当たって、該TOC成分含有水のpH値を中性付近に保ちながら過酸化水素とオゾンを供給するのが好ましい。ここで、「中性付近」というのは、通常は6.0～8.0の範囲のpH値であり、好ましくは6.5～7.8の範囲のpH値である。一般的に、酸性側で処理すると、オゾン分子による反応が主体となり、反応速度が遅くなり、一方、アルカリ側で処理すると、ラジカスカベンジャーの反応阻害作用が大きくなり、また、オゾンの自己分解が生じて、TOC成分との反応効率が悪くなる。

【0020】オゾンの発生方法としては、無声放電法、水電解法等の各種の方法を用いることができる。

【0021】また、本発明は、TOC成分含有水をオゾン/過酸化水素法により上述の様な制御で処理して得られる処理水をイオン除去装置により更に処理し、該処理水中の残留有機酸成分等のイオン成分を除去して純水を製造する方法をも提供する。

【0022】このようなイオン除去工程を行う場合、本発明のオゾン/過酸化水素法により得られる処理水は、残存する酸化剤が後段のイオン除去装置において用いるイオン交換樹脂や逆浸透膜等の材料の劣化を引き起こす悪影響を忌避するため、残存する酸化剤の除去をイオン

除去に先立つて行うのが通常である。残存酸化剤の除去方法としては、活性炭処理、還元剤（例えば、亜硫酸ナトリウム）注入、紫外線照射、還元触媒（例えば、パラジウム系触媒）接触等の方法を挙げることができるが、活性炭処理が低コスト且つ装置的にも簡便で好ましい。

【0023】なお、本発明者の行った実験の結果によると、イオン除去工程から得られる処理水のTOC値を0.3mg/L以下、好ましくは0.2mg/L以下にすれば、上記イオン除去装置からの処理水である純水を超純水製造工程に送り、超純水を製造する場合、後段の超純水製造装置におけるUV（紫外線）酸化、RO処理（逆浸透膜処理）等によりTOC値を更に0.02mg/L以下にすることができる（特願平9-236492号）。

【0024】一般に、ヒドロキシルラジカルによるTOC成分の分解経路（一連の反応）は分解対象物質の種類により異なるが、殆どの有機物は最終段階においてプロピオン酸、酢酸、蟻酸等の低分子有機酸を経て二酸化炭素と水とに変化する。従って、原水（TOC成分含有水）のTOC値やTOC源（TOC成分としての有機物質の種類）が異なっても、ヒドロキシルラジカルによる酸化処理により殆どのTOC成分が少なくとも低分子有機酸にまで転化した段階では、二酸化炭素と水に転化した分は最早TOC成分では無いので、ヒドロキシルラジカルによる処理後の処理水中のTOC値はかなり狭い範囲内に入る。オゾン/過酸化水素法による処理では、その処理水のTOC値範囲は凡そ0.5~2.5mg/Lになる。このようにして得られた処理水について更にイオン除去を行うと、イオン除去後の処理水中のTOC値は0.3mg/L以下、殆どの場合0.2mg/L以下となる。

【0025】なお、この場合、本発明の方法による上述の制御に加えて、イオン除去装置からの処理水のTOC値をモニタリング（監視）し、イオン除去後の処理水のTOC値が0.3mg/L以下となるようにヒドロキシルラジカル発生量を制御する操作を補助的に追加してもよく、これにより、イオン除去後の処理水のTOC値をより確実に0.3mg/L以下とすることができる。

【0026】一例を挙げて上述したように、本発明のオゾン/過酸化水素法により得られる処理水のTOC値は後段のイオン除去装置からの処理水のTOC値と一定の相関関係があるため、ヒドロキシルラジカル発生・処理装置（反応槽、リアクター）からの処理水のTOC値を所定値となるようにヒドロキシルラジカル発生量を制御すると、リアクターからの処理水のTOC値に相応したイオン除去装置からの処理水のTOC値が得られる。

【0027】半導体や液晶等関連電子部品製造工場においては、様々な目的で有機試薬（例えば、イソプロピルアルコール（IPA）やジメチルスルホキシド（DMSO）等）が用いられるが、例えば、ウェハ等の表面に残

留するこのような有機試薬が超純水で洗浄除去される。その結果としての有機物を含む使用済超純水の中でTOC濃度が比較的低いものは、通常、水回収処理に供される。例えば、使用済超純水中のTOC成分とイオン成分を除去して回収される水は超純水製造に用いられる。本発明のオゾン/過酸化水素法によるTOC成分除去の制御方法は、このような使用済超純水からのTOC成分除去に用いることができる。

【0028】勿論、超純水製造におけるTOC成分除去以外に、本発明の方法は、例えば、上水処理における微量有機汚染物の分解除去や各種排水や下水の高度処理などの目的にも適用することができる。このような場合には、特にイオン成分除去工程を行う必要の無い場合が多い。

【0029】即ち、本発明の方法においては、上述の様な使用済超純水、微量の有機汚染物（特に生物処理で分解が難しい有機汚染物）を含む上水や工業用水、工業排水やその処理水、下水処理水などを原水として用いることができる。

【0030】

【発明の実施の態様】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】本発明の方法では、処理水の溶存オゾン濃度を測定し、利用することによって、供給過酸化水素量/水中に吸収されたオゾン量の比を確実に望ましい範囲内に制御することができる。溶存オゾンモニター（溶存オゾン計、溶存オゾンセンサー）としては、例えば、電極式でも紫外線（UV）吸収式でもよいが、水中に界面活性剤等の複雑な有機成分がある場合、UV吸収式では該有機成分による妨害が考えられるため、正確な測定を期すためには電極式の方が好ましい。

【0032】また、本発明の方法では、処理水のORPを測定し、利用することによって、過酸化水素供給量を制御することもできる。ORPの測定に用いるORPモニター（ORP計、ORPセンサー）として、例えば、殆どの市販のORPモニターは、複合式の白金・塩化銀電極を備えたものであるが、溶存オゾンモニターに比べて値段が安い利点がある。

【0033】また、本発明の方法では、処理水の過酸化水素濃度を測定し、利用することによって、過酸化水素供給量を制御することもできる。過酸化水素濃度を利用した制御の利点は、処理水中の過酸化水素濃度が常に測定されているため、後段に過酸化水素除去工程がある場合に便利であることである。過酸化水素濃度の測定は、例えば、特公昭56-54582号公報に記載のフェノールフタリン法を利用した自動過酸化水素モニター（過酸化水素計、過酸化水素センサー）を用いて行うことができる。

【0034】既述のように、オゾン/過酸化水素法は、

ラジカールスカベンジャーからの影響が少なく、高いTOC濃度領域において比較的高い反応速度が得られ、経済性も良いため、優れたTOC成分除去方法であるが、特に低TOC濃度になると反応速度が低くなるので、原水のTOC負荷が高い場合には、大きなヒドロキシルラジカル発生・処理装置（反応槽、リアクター）を要し、また、この方法では過酸化水素含有水系へのオゾン吸収効率が比較的低く、後段の排オゾン処理工程（例えば、活性炭処理工程、金属触媒による分解工程又は紫外線照射工程）にも負担を掛ける。従って、例えば、原水のTOC負荷が高い場合に、次に述べる様な好ましい実施の形態（I）又は（II）を採用することもできる。

【0035】（I）本発明に従ったオゾン／過酸化水素法と反応速度の速い（1）アルカリ性条件下でのオゾン処理及び／又は（2）紫外線照射下でのオゾン処理とを組み合わせることができる。即ち、本発明に従ったオゾン／過酸化水素法によりTOC成分含有水を処理してTOC成分の大部分を分解する第一工程に続いて、第一工程で得られる処理水に対して更に（1）アルカリ性条件下でのオゾン処理及び／又は（2）紫外線照射下でのオゾン処理を行い残りのTOC成分の實質的に全てを少なくともイオン化する第二工程を行うようにしても良く、この様にすることにより、よりコンパクトな装置で合理的な処理コストで効果的なTOC成分除去を達成することができ、更に、必要に応じて第二工程におけるオゾンの一部としてオゾン／過酸化水素処理装置からの排オゾンガスをオゾン源として再利用して、オゾン利用率を向上させ、排オゾンガス処理系への負荷を軽減することもできる（特願平9-236493号）。この実施の形態の場合、本発明者の実験の結果によると、オゾン／過酸化水素法ではその処理水のTOC値が2.5mg/L（リットル）以下になると反応速度が著しく低くなるのが分かっているため、オゾン／過酸化水素処理系からの処理水のTOC値の目標値を、例えば、1.0～3.0mg/L程度、好ましくは1.5～2.5mg/L程度と設定すればよい。なお、（1）アルカリ性条件下でのオゾン処理と（2）紫外線照射下でのオゾン処理を併用する場合は、2段に行えばよく、この場合の装置は2段に設ければよい。

【0036】（II）また、原水のTOC負荷が高い場合や排オゾンガス中のオゾンを再利用する場合に、最も実用的なオゾン／過酸化水素法によりTOC成分をヒドロキシルラジカルで分解処理するのに、オゾン／過酸化水素法による複数の反応槽を多段に設けても良い。この場合、過酸化水素とオゾンによりTOC成分を分解する複数の反応槽を多段に用い、望ましくは各反応槽へのオゾン供給量を順次減少し、全オゾン供給量を最終段の反応槽からの処理水の水質目標値により制御し、pH調整剤の供給量を第1段の反応槽での処理水のpH値により制御し、少なくとも第1段の反応槽への過酸化水素供給量

をORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニター（特にORPモニター）による該反応槽での処理水の測定値により制御する方法を採用するのが好ましい。この方法は、pH調整剤の供給量を第1段の反応槽での処理水のpH値のみにより制御することに特徴がある。これは、1段の反応槽のみでTOC成分含有水を処理する場合、オゾン供給量制御、過酸化水素供給量制御及びpH調整剤供給量制御を各々實質的に最適に行うのは、これらの制御のための各パラメーターの合計数が少ないために比較的容易であるのに対し、オゾン／過酸化水素法による処理を複数段の反応槽で複数回行う場合は、個々のパラメーターについて処理回数分の制御を行うことにすると処理装置が複雑化し過ぎて実用化が難しくなるからであり、この場合における簡略なシステム制御法を様々な角度から検討した結果として得られた方法である。この点を以下に詳細に説明する。

【0037】ヒドロキシルラジカルの発生量は、オゾン供給量に依存するため、オゾン供給量の制御は最も重要である。制御のタイムラグを最少とする観点からは、最初の処理工程（即ち、第1段の反応槽）から得られた処理水の水質データによりオゾン供給量を制御する方が良いが、目標とすべき水質は最終反応槽からのオゾン／過酸化水素法の最終処理水の水質であるため、この最終処理水の水質目標値により全オゾン供給量を制御する。

【0038】この最終処理水の水質目標値は、処理の目的によって、TOC濃度（TOC値）、吸光度又は特定有機物質の濃度などの所望値とすることができる。例えば、処理の目的が原水中のフミン質（一TOC成分であり、着色した成分）の除去（脱色等）である場合、250～265nm（好ましくは254nm又は260nm）の波長のUV吸収における上記最終処理水の吸光度を測定すればよく、また、処理の目的が原水中の全有機物（全TOC成分）の除去である場合は、上記最終処理水のTOC濃度を測定すればよい。オゾン／過酸化水素法においては、上述した様に、反応過程において有機物は有機酸を生成しながら分解されていく。有機酸が生成すると、水中のアルカリ度成分を消費し、pHを低下させる。一方、有機酸が分解するとpHが上昇し、有機酸分解の生成物として二酸化炭素が生じるが、生成した二酸化炭素が水中で重炭酸イオン等として存在し、ヒドロキシルラジカルを消費するラジカールスカベンジャーとして働く。

【0039】従って、原水を連続的に供給する一つの連続式反応槽で有機物を分解しようとすると、全ての有機物が最終的には二酸化炭素と水に分解する方向に反応していくため、一つの連続式反応槽においてはラジカールスカベンジャーとしての重炭酸イオン等が多く発生し、これがオゾンの有効利用率を低下させる。これに対し、反応槽を複数にすれば、少なくとも最終段の反応槽においてはラジカールスカベンジャーの影響が少なくなるため、

トータルなオゾン利用率を上げることができる。

【0040】この実施の形態(II)においては、最初の第1段反応槽において多量の有機酸が発生し、それ以降の反応槽では有機酸の生成と共に有機酸の分解も同時に起こるため、pHの変動は少ない。従って、この実施の形態(II)に従い、第1段反応槽でのpHを処理効率の良いpH=6.0~8.0の中性領域に設定すれば、後段反応槽でのpHも実質的に中性領域に保たれるため、後段反応槽でpH調整を行う必要が無くなる。各段の反応槽に対するオゾン供給量を順次低減するのが望ましく、この様になると、最初の第1段反応槽において可及的に多量の有機酸を発生させることができ、この第1段反応槽でpHを十分に調整しておけば、後段反応槽でのpHの変動が非常に少なく、また、第1段反応槽から生じる排オゾンガスを後段の反応槽に用いることもでき、排オゾンガスをより有効に利用できる点でも好都合である。本発明者による実施の形態(II)の実験の結果によれば、第1段反応槽で上記中性領域にpH調整剤によりpH調整すれば、第2段反応槽以降でpH調整しなくても上記中性領域のpHになることが確認された。

【0041】一方、各反応槽に供給する過酸化水素量は、それぞれのオゾン供給量に依存するため、各反応槽でのORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニター(特にORPモニターが好ましい)による測定値によって制御するのが好ましい。しかし、第1段反応槽でのオゾン供給量が全オゾン供給量の大半を占める場合、制御系を簡素化するために、後段反応槽には過酸化水素を供給しない様にしたり、或いは、後段反応槽には単なる一定量の過酸化水素を供給する様にしても、

(各)後段反応槽へのオゾン供給量に比例する量の過酸化水素を(各)後段反応槽へ供給する様にしてもよい。

【0042】この実施の形態(II)では、第2段反応槽及び/又は存在すれば更に後段の反応槽に供給するオゾンの少なくとも一部として第1段反応槽に供給したオゾンガスの排オゾンガスを供給するのが、オゾン利用率を上げることができるので好ましい。一般的にオゾン吸収効率はオゾンガス供給量に大きく依存するが、反応槽が、例えば、水深3m以下の気泡塔である場合、オゾン含有ガス吹き込み速度10m/h前後ではオゾン吸収効率が70~80%になる。詰まり、20~30%のオゾンは利用されないまま排オゾンガスとして排出されることになる。従って、この排オゾンガスを第2段反応槽及び/又は存在すれば更に後段の反応槽に供給するオゾンの少なくとも一部として供給すれば、オゾン利用率を格段に向上させることができる。

【0043】また、本発明の方法により、過酸化水素とオゾンにより発生したヒドロキシルラジカルでの処理でTOC成分含有水からTOC成分を実質的に完全に除去するのではなく、生成した有機酸の中で二酸化炭素と水にまで分解されない分を若干残し、この有機酸残部を後

段に設けたイオン除去機構を用いて除去して、経済的に純水を製造することができるが、このようなイオン除去機構としては、例えば、イオン交換装置や逆浸透膜(RO)装置等のイオン除去装置を用いることができる。この場合に得られる純水は、超純水製造工程に送ることもできるし、また、このような手段を使用済(超)純水の回収に好適に用いることができる。また、このようにして有機酸残部を除去した処理水を、前述のヒドロキシルラジカルを発生する酸化手段の少なくとも一つで更に処理し、残留する有機酸以外のTOC成分を更に除去することも効果的である。

【0044】このようなTOC成分の分解により生成した有機酸の残部を除去するのにイオン交換装置を用いる場合、少なくとも陰イオン交換樹脂を用いる。残留有機酸を始めとする各種イオン成分を除いて純水を製造するには、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を併用するのが好ましく、これらの樹脂は、混床式、積層式、別塔式などの方式で用いることができる。なお、イオン交換樹脂の再生の時期の判断は、イオン交換装置から流出するイオン交換処理水の電気伝導率により行うことができる。

【0045】また、TOC成分の分解により生成した有機酸成分は、基本的に生物分解性が良いので、イオン交換樹脂の再生により生じる再生排水や逆浸透膜処理により生じる濃縮水(reject water)は、活性汚泥法などの生物処理方法に供し、有機酸成分を無機化(CO₂、H₂Oの生成)することができる。

【0046】なお、本発明の方法は、上述した純水製造の場合に限らず、上水処理にも適用できるが、上水処理の場合、オゾン/過酸化水素処理装置の後段に、飲料水としての安全性確保(望ましくない副生成物の除去)及び残留酸化剤除去を目的として必ずと言っていいほど活性炭処理装置が設置される。従って、TOC成分の分解により生成した有機酸成分は、該活性炭処理装置内の活性炭の表面に着生した微生物によって容易に生物分解される。

【0047】次に、前述の本発明の好ましい実施の形態(II)を実施するためのTOC成分除去装置の一例を示すシステムフロー図である図4を参照しつつ、この実施の形態(II)を詳しく説明する。原水(TOC成分含有水)は、原水ライン205を経由して気泡塔式第一リアクター(反応槽)201に下向流方式で導入される。オゾン発生器230で発生したオゾン化ガスは、オゾン化ガスライン231を経由して第一リアクター201の下部から供給され、反応後、排オゾンガスライン233を経由して第二リアクター261に送られる。気泡塔式第一リアクター201の下部から得られた処理水は、第一リアクター処理水ライン202を経由して第二リアクター261に供給される。第一リアクター処理水ライン202の途中にpHモニター203、ORPモニター20

4がそれぞれ付設されている。一般に、このようなモニター類はリアクター本体に付設することもできるが、該モニター類のメンテナンスなどの観点から、処理水ラインに付設する方が便利である。

【0048】pHモニター203から得られた第一リアクター処理水のpH信号240はpHコントローラ(pH制御器)241に入力され、pHコントローラ241からの出力信号242はpH調整剤(普通はアルカリ剤)注入ポンプ243に送られ、処理水のpHが所定値となるように必要に応じてpH調整剤供給ライン244 10を経由して供給されるpH調整剤の供給速度を制御する。

【0049】一方、ORPモニター204からの第一リアクター処理水のORP信号250はORPコントローラ(ORP制御器)251に入力され、ORPコントローラ251からの出力信号252は過酸化水素供給ポンプ253に送られ、第一リアクター処理水のORPが所定値となるように過酸化水素供給ライン254を経由して供給される過酸化水素の供給速度を制御する。

【0050】オゾン/過酸化水素法において、実質的に最適な過酸化水素とオゾンの添加(供給)比率が存在する。下記の実施例において得られた図2と図3から分かるように、過酸化水素とオゾンの添加比率は処理水のORP値、残留過酸化水素濃度値及び残留オゾン濃度値に影響を与える。従って、処理水のORPを用いて過酸化水素供給量を制御することができる。勿論、ORPの代わりに処理水の残留過酸化水素濃度値又は残留オゾン濃度値を用いることもできるが、ORPの変曲点が最も顕著なことからORPモニターがこれらのモニター類の中で最も手頃な値段であることを考慮するとORPを用いる 30制御が望ましい。

【0051】一方、第二リアクター261において、第二リアクター処理水の一部が循環ポンプ262により循環ライン263を経由して循環され、循環ライン263の出口近辺に排オゾンガスを吸収するエジェクター265が取り付けられており、エジェクター265からの気液混合物が第二リアクター261に送られる。エジェクター(ejector)の代わりにブローア(blower)やラインミキサー(in-linemixer)を使うこともできる。また、この実施の形態では第二リアクターで使用するオゾンガスは、その全部が第一リアクターからの排オゾンガスであるが、この一部又は全部をオゾン発生器230から分岐して送られる様にしたオゾンガスに代えることもできる。第二リアクター261からの排オゾンガスは排オゾンガスライン264を経由して排出される。通常、排オゾンガスは、一旦オゾン分解触媒などで処理してから大気中に放出する。

【0052】第二リアクターからの処理水は、分岐ライン266を有する第二リアクター処理水排出ライン268を経由して排出されるが、その途中に取り付けられて 50

いるもう一本のORPモニター280によりORP信号281が発信され、このORP信号281を入力されたORPコントローラ282から発信された出力信号283が過酸化水素供給ポンプ284に送られ、第二リアクター内のORPが所定値となるように、過酸化水素供給ライン285を経由して送られる過酸化水素の供給速度が制御される。

【0053】また、分岐ライン266に流れ込んだ第二リアクター処理水は、そのTOC濃度を測定するためにTOC計267に送られる。TOC計267からの第二リアクター処理水のTOC信号220はTOCコントローラ(TOC制御器)221に入力され、TOCコントローラ221からの出力信号222はオゾン発生器230に送られ、第二リアクター処理水のTOC濃度が所定値となるようにオゾン発生量(通常はオゾン濃度)を制御する。ここでは、オゾン供給量の制御にTOC濃度を用いているが、分解対象物によって、他の入力信号を使ってもよい。例えば、分解対象物が水中のフミン質の場合、250~265nm(好ましくは254nm又は260nm)の波長の紫外光(UV)での吸光度を使ったり、分解対象物が他の特定の有機物の場合、その有機物に特有なUV吸収波長での吸光度などを使ったりすることもできる。

【0054】第二リアクター処理水の大部分は、第二リアクター処理水ライン268を経由して活性炭塔270により水中の残留酸化剤(オゾン及び過酸化水素)を除去してから、イオン除去機構271でイオン成分、特に有機酸成分を除去し、最終処理水ライン272から最終処理水(この装置での最終処理水と言う意味であって、超純水製造等に用いる時は、更に処理されることは当然のことである)が得られる。勿論、目的によってはイオン除去機構271が必要でないことがある。また、イオン除去機構を省いた場合でも活性炭塔270を設けることがあるが、この場合、活性炭塔としては生物膜反応槽(活性炭の表面に微生物を着生させて生物膜を形成させた反応槽)を用いることが多い。

【0055】さらに、上述の実施の形態は、TOC成分除去について二段の反応槽による処理になっているが、必要に応じて三段以上の反応槽による処理を行うこともできる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明が実施例に限定されるもので無いことは言うまでもない。

【0057】図1に実施例で用いた装置を示す。30リットルのリアクター(反応槽)101は、原水としてのTOC成分含有水を処理し、過酸化水素とオゾンで原水中的のTOC成分を酸化分解する。リアクター101には原水ポンプ140により原水ライン141から原水が送水される。リアクター101からの処理水の一部はTO

C計120でTOC値を計測され、このTOC値に基づきPID制御器121からオゾン発生器制御用信号122が送信され、オゾン発生器130の制御を行うと共に、処理水の他の一部はORPモニター160でORP、溶存オゾンモニター161で溶存オゾン濃度、pHモニター170でpHを測定される。なお、実際の装置ではORPモニターと溶存オゾンモニターの一方を備えれば充分である。ORP又は溶存オゾン濃度の測定値に基づきPID制御器162から過酸化水素ポンプ制御用信号163が発信され、過酸化水素ポンプ150の制御を行う。オゾン発生器130で生じたオゾン化ガスは、オゾン化ガスライン131を通じてリアクター101に注入される。実施例と比較例では、リアクター101におけるオゾン溶解はディフューザー（散気板）を通じて行ったが、エジェクター（ejector）やラインミキサー（in-line mixer）等の他の手段を用いることもできる。過酸化水素供給ポンプ150により過酸化水素供給ライン151を通じて過酸化水素がリアクター101に供給される。また、pHの測定値に基づきPID制御器171からpH調整剤注入ポンプ制御用信号172が発信され、pH調整剤注入ポンプ173の制御を行い、必要に応じてpH調整剤注入ライン174を通じてpH調整剤がリアクター101に注入される。リアクター101からの処理水の他の大部分は、処理水ライン110を通じて活性炭塔111に送水され、ここで残存する酸化剤（過酸化水素、オゾン）は分解され、活性炭処理された処理水は、イオン交換樹脂塔112に送水され、ここでイオン交換により有機酸等を除去され、イオン交換後の処理水としてイオン交換処理水ライン113に流出して来る。なお、133は、リアクター排ガス排出管である。

【0058】実施例1

図1に示す装置において、リアクター101に20L/hrの流速且つ1.8hrの水理学的滞留時間で、各種のTOC成分含有水を原水として原水ポンプ140により原水ライン141を経由して通水しながら、オゾン発生器130で無声放電により発生させたオゾン化ガスをオゾン/TOC濃度比=20~30/1でオゾン化ガスライン131を経由してリアクター101に送りその下部に設置した図示しない散気板により原水中に溶解させ、また、過酸化水素供給ポンプ150により過酸化水素供給ライン151を経由して過酸化水素を連続的にリアクター101に供給した。各TOC成分含有水中のTOC源はIPA（イソプロピルアルコール）、DMSO（ジメチルスルホキシド）又はNMP（N-メチルピロリドン）で、超純水にこのようなTOC源をTOC濃度が7mg/Lとなるように溶解し、TOC成分含有水を調製したものである。図1の装置においては、リアクター101でヒドロキシルラジカルにより処理された後の処理水のTOC値をシーバス810型TOC計〔シーバ

ス社（米国）製〕120によりオンラインで測定し、TOC計120からの測定信号をPID制御器121に送り、オゾン発生量を所定値に制御することができる構成となっているが、本実施例の各実験の場合、原水のTOC値が一定であるため、オゾン発生量を一定にした。また、図1の装置においては、リアクター101でヒドロキシルラジカルにより処理された後の処理水の溶存オゾン濃度及びORP値をそれぞれ溶存オゾンモニター161及びORPモニター160でオンラインで測定し、溶存オゾンモニター160又はORPモニター161からの測定信号をPID制御器162に送り、過酸化水素供給用のポンプ150の出力を溶存オゾン濃度又はORP値が所定範囲になるように制御することができる構成となっているが、本実施例の各実験の場合、供給過酸化水素量と水中に吸収されたオゾン量の比率関係を検討の対象としたため、過酸化水素の供給量を段階的に変えて実験を行った。リアクター101内の水のpHは7.0前後に一定に維持された。リアクター101からの処理水は活性炭塔111の活性炭で酸化剤（過酸化水素とオゾン）を分解後、イオン交換樹脂塔112内のイオン交換樹脂（H形の強酸性陽イオン交換樹脂とOH形の強塩基性陰イオン交換樹脂とを1:1の容量比で混合した超純水用「アンバーライトESG-1」〔オルガノ株式会社販売〕を用いた）によりイオン交換し、イオン状有機物を除去した。各実験の結果を図2と図3に纏めた。

【0059】図2は、IPA含有水を原水として処理した場合の供給過酸化水素/原水中に吸収されたオゾンの重量比（以下、「 H_2O_2/O_3 重量比」と言う）と処理水の溶存オゾン濃度（溶存オゾンモニター161で測定）、過酸化水素濃度（サンプリングした処理水にフェノールフタリンを加え、比色法〔分光光度法〕を利用した比色分析〔フェノールフタリン法〕により求めた）及びORP（ORPモニター160で測定）の関係を示している。図2において、○は溶存オゾン濃度を表し、▲は過酸化水素濃度を表し、●はORPを表す。図2から分かるように、 H_2O_2/O_3 重量比が0.15近辺において処理水の溶存オゾン濃度とORPの変曲点が現れた。詰まり、この変曲点の前後で、 H_2O_2/O_3 重量比の僅か約0.04の変化で処理水のOPRは約200mV~900mVの範囲に渡って急激に変化し、また、処理水の溶存オゾン濃度も約1mg/L~3mg/Lの範囲に渡って急激に変化した。一方、処理水中に残存する過酸化水素濃度の変曲点は明瞭では無かったが、 H_2O_2/O_3 重量比が0.3付近から、 H_2O_2/O_3 重量比の上昇につれて著しく過酸化水素濃度が上昇した。DMSO含有水とNMP含有水を原水として処理した場合も、IPA含有水を処理した場合と多少の違いがあるものの、ほぼ同じ傾向を示した。

【0060】図3は、IPA含有水を原水として処理した場合の H_2O_2/O_3 重量比と処理水のTOC濃度/

原水のTOC濃度の比(TOC成分残留率を表し、以下、「TOC/TOC₀濃度比」と言う)の関係を示している。図3から明らかなように、H₂O₂/O₃重量比が0.15近辺においてTOC/TOC₀濃度比の変曲点が現れ、また、H₂O₂/O₃重量比が0.15から過酸化水素の供給量を大きくしてもTOC/TOC₀濃度比は殆ど変わらず、TOC成分の除去には殆ど効果が無いことが分かった。一方、図2から明らかなように、H₂O₂/O₃重量比が0.3付近から残留過酸化水素濃度は著しく増加したため、H₂O₂/O₃重量比が0.1~0.25の範囲内になるように過酸化水素供給量を設定するのが好ましいことが分かる。DMSO含有水とNMP含有水を原水として処理した場合もIPA含有水を処理した場合と多少の違いがあるものの、ほぼ同じ傾向を示し、H₂O₂/O₃重量比=0.1~0.25の範囲内になるように過酸化水素供給量を設定するのが好ましいことが分かった。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、過酸化水素供給量の有効な制御手段としてORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニターを用いることにより、過酸化水素供給量とオゾン供給量(水中に吸収されたオゾン量)の所望の比率を維持しつつTOC成分含有水からTOC成分を効率的に除去することを可能とする。

【0062】オゾン/過酸化水素法による複数の反応槽を用いて多段にTOC成分の分解除去を行う際には、第1段の反応槽での処理水のpH値のみを測定し、これにより必要に応じて第1段の反応槽でpH調整剤により中性付近に制御すれば良く、そうすれば、第2段(以降)の反応槽では、有機酸の分解と生成が起こるために中性付近のpH値に維持されるので、特にpH調整のための制御は必要ない。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例で用いたTOC成分除去装置の構成を示すシステムフロー図である。

【図2】図2は、IPA含有水を原水として処理した場合の供給過酸化水素/原水中に吸収されたオゾンの重量比(H₂O₂/O₃重量比)と処理水の溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度及びORPとの関係を示すグラフ図である。

【図3】図3は、IPA含有水を原水として処理した場合の供給過酸化水素/原水中に吸収されたオゾンの重量比(H₂O₂/O₃重量比)と処理水のTOC濃度/原

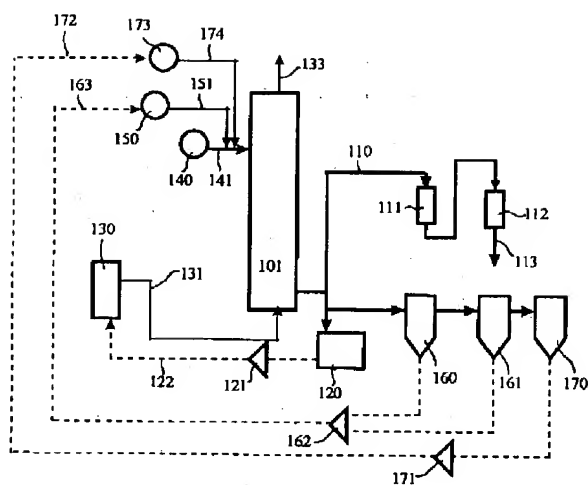
水のTOC濃度の比(TOC/TOC₀濃度比)との関係を示すグラフ図である。

【図4】図4は、本発明の好ましい実施の形態(II)を実施するためのTOC成分除去装置の一例を示すシステムフロー図である。

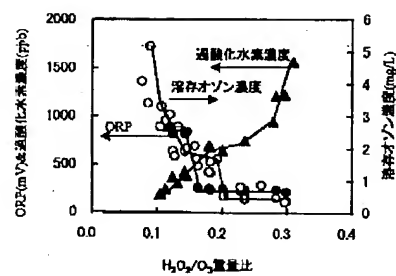
【符号の説明】

- 101 リアクター
- 110 処理水ライン
- 111、270 活性炭塔
- 112 イオン交換樹脂塔
- 113 イオン交換処理水ライン
- 120、267 TOC計
- 121、162、171 PID制御器
- 122、222 オゾン発生器制御用信号(出力信号)
- 130、230 オゾン発生器
- 131、231 オゾン化ガスライン
- 133、233、264 排オゾンガスライン
- 140 原水ポンプ
- 141、205 原水ライン
- 150、253、284 過酸化水素供給ポンプ
- 151、254、285 過酸化水素供給ライン
- 160、204、280 ORPモニター
- 161 溶存オゾンモニター
- 163、252、283 過酸化水素ポンプ制御用信号(出力信号)
- 170、203 pHモニター
- 172、242 pH調整剤注入ポンプ制御用信号(出力信号)
- 173、243 pH調整剤注入ポンプ
- 174 pH調整剤注入ライン
- 201 第一リアクター
- 202 第一リアクター処理水ライン
- 241 pHコントローラ
- 251、282 ORPコントローラ
- 261 第二リアクター
- 262 循環ポンプ
- 263 循環ライン263
- 265 エジェクター265
- 266 分岐ライン
- 268 第二リアクター処理水排出ライン
- 271 イオン除去機構
- 272 最終処理水ライン

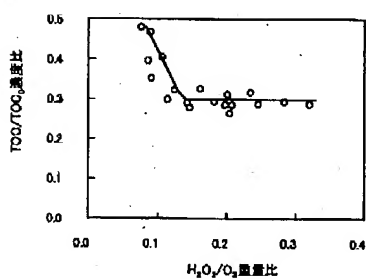
【図1】



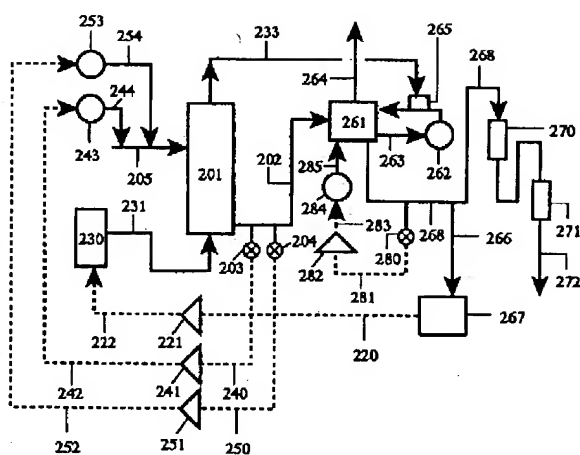
【図2】



【図3】



【図4】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention removes a TOC component from TOC component content water about the control method of TOC component removal. Manufacture a waterworks, industrial water, etc. or Processing which removes a TOC component from TOC component content water, such as sewage containing a difficulty resolvability TOC component and waste industrial waters, is performed, and water recovery is performed or it is related with the control method of the TOC component removal for performing the manufacture and recovery of pure water which are used for a washing production process in related electronic industry, such as a semiconductor and liquid crystal, (**).

[0002]

[Description of the Prior Art] A hydroxyl radical with strong oxidizing power also generates each oxidation means independent twists of these by combining suitably ozone, a hydrogen peroxide, ultraviolet rays, various oxidation catalysts, etc. Since these oxidation means itself does not generate anythings other than an oxygen element and a hydrogen element, there is little fear of secondary pollution and it becomes very low [the salt load in latter processing]. Combination with the various, suitable oxidation means of the above [feature / such], and combination of ozone and alkali (with an oxidizer, although there is nothing, alkali) Generate a hydroxyl radical and oxidative degradation of the TOC component in the TOC component content water (henceforth "raw water" by the way) which is processed water by this is carried out. this combination -- a hydroxyl radical -- generating -- Performing TOC component removal for the water recovery from the pure water after using it for manufacture lists, such as processing of wastewater, pure water, and ultrapure water, and ultrapure water is performed widely.

[0003] Thus, with the various combination of the various above-mentioned oxidation means, or the combination of ozone and alkali, although a hydroxyl radical occurs in common, such combination has the feature mutually different, respectively. For example, although it is usage with a classic combination of a hydrogen peroxide and ultraviolet rays (UV), since the reaction rate is slow, usually the reaction time of several hours or more is required. Although a reaction rate becomes quite quick since the combination of ozone and ultraviolet rays (UV) has very high UV absorption coefficient by ozone, both an initial cost and a running cost (the exchange costs of a power rate and an ultraviolet ray lamp are included) will increase for a black light. Although the combination of ozone and alkali has a quick reaction rate and is low, [of a running cost] In order to react by the alkali side, when a high-concentration TOC component exists in raw water The reaction inhibition by radical scavengers, such as carbonate ion (CO_3^{2-}) and bicarbonate (HCO_3^-), is received (in an alkali side). Since the amount of generation of a carbon dioxide also increases when the carbon dioxide which is one of the decomposition products of a TOC component exists as carbonate ion or bicarbonate and a high-concentration TOC component exists in raw water. On the other hand, although it is inferior in [a little] reaction rate, the combination of ozone and a hydrogen peroxide has little effect from a radical scavenger, and since it is economically advantageous, it has comparatively large use selection width of face. In addition, the carbonate ion of the operation as a radical scavenger is larger than the bicarbonate.

[0004] Moreover, in order to generate an organic acid as an intermediate product also in which the above-mentioned hydroxyl radical developmental mechanics, There is nothing in carrying out oxidative degradation even to a carbon dioxide and water completely still more substantially by this hydroxyl radical developmental mechanics, and removing a TOC component completely substantially. As an economical method It may leave a part not to be decomposed even into a carbon dioxide and water in the generated organic acid, and may remove using the deionizer device [for example ion strippers, such as an ion exchange unit and reverse osmotic membrane (RO) equipment,] which prepared this organic-acid remainder in the latter part.

[0005] In how to put above-mentioned versatility together, the combination ("ozone / hydrogen-peroxide method" is

called hereafter) of ozone and a hydrogen peroxide. There is little effect from a radical scavenger, processing cost is comparatively low, and it also sets in economical efficiency. As mentioned above, since it is advantageous, it is called the most practical TOC component removal art, and ozone / hydrogen-peroxide method is widely used from such a feature for the purpose, such as disassembly of the minute amount organic substance in raw water, such as disassembly of the difficultly resolvable organic substance under wastewater, a waterworks, and industrial water, and decomposition removal of the organic substance of the minute amount from used (**) pure water.

[0006] Generally, according to the following reaction formula, a hydroxyl radical arises by the reaction of ozone and a hydrogen peroxide first in processing of the TOC component content water by ozone / hydrogen-peroxide method.

$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH\cdot + 3O_2$ [0007] Thus, it is said that decomposition of the TOC component which is an organic substance advances as follows by the produced hydroxyl radical (OH \cdot).

TOC component \rightarrow alcoholic \rightarrow ketone \rightarrow carboxylic acid \rightarrow although the hydroxyl radical (OH \cdot) is participating in the reaction in each phase of the CO $_2$ +H $_2$ O above, of course, when a TOC component is alcohol from the first, it begins from the inversion to a ketone, when a TOC component is a ketone from the first, it begins from the inversion to a carboxylic acid, and when a TOC component is a carboxylic acid from the first, it progresses to the inversion to CO $_2$ +H $_2$ O.

[0008] Plugging and ozone are oxidizing agents and the role of a hydrogen peroxide is reacting with ozone and forming a hydroxyl radical (OH \cdot). Therefore, the effectiveness of decomposition of a TOC component is related not only to the amount of supply of ozone but the ratio of a hydrogen peroxide and ozone.

[0009] Since control of a hydroxyl radical yield is not performed in almost all the cases of the TOC component removal from TOC component content water, equipment is operated on a safety side, therefore a hydroxyl radical always serves as an excessive amount. Moreover, in establishing a deionizer device as mentioned above. With the TOC value (TOC concentration) of the treated water obtained from now on, if it is going to carry out feedback control of the hydroxyl radical yield. It is not avoided, but it sets at the residual oxidizer decomposition production process (for example, activated carbon contact production process) of the preceding paragraph of a deionizer device, a TOC component is adsorbed or emitted, that time lag becomes long cannot secure stable control easily, and since the TOC value of this treated water is very low, it cannot secure sufficient control width of face easily. Then, it is desirable to control a hydroxyl radical yield using the feedforward control by the TOC value of raw water or the feedback control of the TOC component oxidative degradation treated water by the hydroxyl radical.

[0010] Although what is necessary is to be able to perform comparatively easily control of the amount of supply of the ozone which participates in a hydroxyl radical generating reaction, to measure the TOC concentration of raw water or the treated water by the hydroxyl radical, and for a feedforward control method or a feedback control method just to perform according to a measuring point (raw water or treated water), there is no established method about control of the amount of supply of a hydrogen peroxide. Generally, it is said that the optimal amount of supply of a hydrogen peroxide is the ozone amount of supply and stoichiometric relation, and is the amount of theories, i.e., an amount from which the weight ratio of a hydrogen peroxide/ozone becomes 0.354/1. Moreover, it is said that pH of reaction time should generally just be near neutrality.

[0011] Moreover, when reusing the ozone which remains in the case where the TOC concentration in the raw water which is processed water is high, or exhaust gas, processing processed water twice or more by ozone / hydrogen-peroxide method is also proposed. Moreover, when collecting pure water from used (**) pure water (**), after decomposing a TOC component by ozone / hydrogen-peroxide method, removing the ion component in decomposition treated water according to a deionizer device is performed.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, although ozone / hydrogen-peroxide method is most practical TOC component removal arts. In ozone / hydrogen-peroxide method, in addition to the reaction of the hydroxyl radical and TOC component which were generated at the reaction of ozone and a hydrogen peroxide. There is a possibility of the direct reaction of ozone and a TOC component, and there are also a reaction of a hydroxyl radical and ozone and a reaction of a hydroxyl radical and a hydrogen peroxide, and the amount of optimal supplies (addition) of a hydrogen peroxide does not necessarily turn into the amount of theories by relation with the amount of supply of ozone. Moreover, the effective control means is not found out about the control means of the hydrogen-peroxide amount of supply, either. Since the output (yield) of the ozone from the input signal value and ozonator which the hydrogen-peroxide amount of supply is proportioned in the ozone amount of supply, control, and are inputted into an ozonator also as a way, for example is nonlinearity (that is, the amount of inputs is not proportional to the actually generated amount of ozone, and the generated ozone also usually has a part to decompose immediately, although an ozonator is frequency control), exact control is difficult. When hydrogen peroxides run short, reaction effectiveness worsens and it becomes impossible to use ozone effectively. On the other hand, if a hydrogen peroxide becomes

superfluous, the generated hydroxyl radical will react with a superfluous hydrogen peroxide, and the part which becomes useless will arise.

[0013] Therefore, this invention offers a control means with the effective hydrogen-peroxide amount of supply, and it uses as an offer plug the control method of the TOC component removal which makes it possible to remove a TOC component from TOC component content water efficiently, maintaining the ratio of a request of ozone and a hydrogen peroxide.

[0014]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned trouble, While this invention person performs removal processing of a TOC component using model TOC component content water (raw water) which dissolved isopropyl alcohol (IPA) etc. in ultrapure water as a model TOC component by ratio of the various hydrogen-peroxide amount of supply and the ozone amount of supply (the amount of ozone absorbed underwater) A dissolved ozone level of treated water, ORP (a oxidation-reduction potential and oxidation-reduction potential), As a result of carrying out monitoring of the residual hydrogen-peroxide concentration, expressing with a graph and seeing, a weight ratio of ozone absorbed by the hydrogen peroxide/underwater one supplied (addition) found out that point of inflection appeared before and behind 0.15. The change was slight although some locations of such point of inflection got mixed up according to terms and conditions, such as a class of TOC component which is the object of decomposition removal processing temperature, raw water pH, and the hydraulics-residence time. And even if it enlarged the above-mentioned weight ratio henceforth [point of inflection], it turned out that removal effectiveness of a TOC component hardly changes, but point of inflection appears also in a graph which shows relation between a ratio (TOC component residual percentage is expressed) of TOC concentration of the TOC concentration / raw water of treated water, and the hydrogen-peroxide amount of supply / ozone supply quantitative ratio. Although generation effectiveness of a hydroxyl radical should serve as best when it thinks from a reaction formula of a hydrogen peroxide and ozone and a supplied hydrogen peroxide and ozone absorbed underwater are the same equivalents In fact, since parts of a original molecule, its decomposition intermediate product, etc. of a TOC component can oxidize directly by ozone molecule The amount of hydrogen peroxides which is actually needed becomes less than a stoichiometric value (a theoretical value, i.e., a stoichiometric hydrogen peroxide / ozone weight ratio, = 0.354) as equivalent to a part for such ozone consumption. Plugging, above weight ratio = 0.15 order, and a stoichiometric hydrogen peroxide / ozone weight ratio = a gap of 0.354 has suggested this.

[0015] That is, this invention person did the knowledge of point of inflection being in a graph which shows relation between ORP and a dissolved ozone level, and the hydrogen-peroxide amount of supply / ozone supply quantitative ratio to a location of the hydrogen-peroxide amount of supply / ozone supply quantitative ratio which is mostly equivalent to point of inflection of a graph which shows relation between a ratio of TOC concentration of the TOC concentration / raw water of treated water, and the hydrogen-peroxide amount of supply / ozone supply quantitative ratio. On the other hand, although change of hydrogen-peroxide concentration of treated water accompanying change of the hydrogen-peroxide amount of supply / ozone supply quantitative ratio became a little quiet compared with a case of ORP of treated water, or a dissolved ozone level, when a residual hydrogen peroxide in treated water made it 100microg/L (liter) - 2000microg/L (ppb), it turned out that stable TOC removal can be performed.

[0016] This invention is completed based on the above knowledge. That is, in supplying a hydrogen peroxide and ozone to TOC component content water as raw water, decomposing a TOC component into it, and obtaining treated water, this invention offers a control method of TOC component removal characterized by to control the amount of supply of a hydrogen peroxide by monitor (monitoring) of said treated water by ORP monitor (an ORP meter, ORP sensor), dissolved ozone monitor (a dissolved ozonometer, dissolved ozone sensor), or hydrogen-peroxide monitor (a hydrogen-peroxide meter, hydrogen-peroxide sensor). In this case, it is desirable to control the amount of supply of ozone in addition to control of the amount of supply of the above-mentioned hydrogen peroxide, to measure TOC concentration of raw water or treated water further, and for measured value of TOC concentration of said raw water or said treated water to be interlocked with. In addition, it is hard to be influenced of a source of TOC in raw water which is a decomposition removal object (class of organic substance as a TOC component), and the feedback control which controls the amount of supply of ozone for measured value of TOC concentration of treated water to be interlocked with from feedforward control which controls the amount of supply of ozone for measured value of TOC concentration of raw water to be interlocked with is more desirable from a more exact point, and it may use together above-mentioned feedforward control and feedback control depending on the case.

[0017] If hydrogen-peroxide amount-of-supply control by method of this invention is explained still more concretely When the hydrogen-peroxide amount of supply is controlled by ORP monitor based on an above-mentioned experimental result, ORP of treated water preferably 200mV - 900mV 220mV - 850mV, Furthermore, it is desirable to supply a hydrogen peroxide so that it may be preferably set to 220mV - 400mV. When controlling the hydrogen-

peroxide amount of supply by dissolved ozone monitor, a dissolved ozone level of treated water 10microg/L - 2000microg/L (ppb), It is desirable to supply a hydrogen peroxide so that it may become 50microg/L - 500microg/L preferably. Moreover, when controlling the hydrogen-peroxide amount of supply by hydrogen-peroxide monitor, it is desirable 100microg/L - 2000microg/L (ppb) and for hydrogen-peroxide concentration of treated water to supply a hydrogen peroxide so that it may become 200microg/L - 1000microg/L preferably.

[0018] Thus, if a ratio of a hydrogen peroxide to supply and ozone absorbed underwater is controlled within the limits of [suitable] before and behind point of inflection, while good effectiveness of a TOC component decomposition reaction is securable, it can dedicate within limits also with rational concentration of a residual hydrogen peroxide in treated water. If each monitor value controls a rate of addition of a hydrogen peroxide to ozone to a degree which enters within the limits of the above, there will also be little concentration of a hydrogen peroxide which uses effectiveness of ozone and a hydrogen peroxide becomes substantial the best, and remains in treated water, and bad influences, such as a heavy load in the latter part by residual hydrogen peroxide superfluous when collecting water, will also decrease.

[0019] In processing TOC component content water by method of this invention, it is desirable to supply a hydrogen peroxide and ozone, maintaining a pH value of this TOC component content water near neutrality. Here, "near neutrality" is usually the pH value of the range of 6.0-8.0, and it is the pH value of the range of 6.5-7.8 preferably. Generally, if it processes by acidity side, a reaction by ozone molecule will serve as a subject, a reaction rate will become slow, if it processes by alkali side on the other hand, a radical scavenger's reaction inhibitory action will become large, and an autolysis of ozone arises and reaction effectiveness with a TOC component worsens.

[0020] As the generating method of ozone, various kinds of methods, such as a silent discharge method and a water electrolysis method, can be used.

[0021] Moreover, this invention processes further treated water which processes TOC component content water by the above control by ozone / hydrogen-peroxide method, and is obtained by ion stripper, and also offers a method of removing ion components, such as a residual organic-acid component in this treated water, and manufacturing pure water.

[0022] When performing such a deionizer production process, in order that treated water obtained by the ozone / hydrogen-peroxide method of this invention may evade a bad influence which an oxidizer which remains causes deterioration of materials, such as ion exchange resin used in a latter ion stripper and a reverse osmotic membrane, usually removal of an oxidizer which remains is performed in advance of deionizer. although methods, such as activated carbon treatment, reducing-agent (for example, sodium sulfite) impregnation, UV irradiation, and reduction catalyst (for example, palladium system catalyst) contact, can be mentioned as the removal method of a residual oxidizer -- activated carbon treatment -- low cost -- and it is simple also in equipment and desirable.

[0023] In addition, if 0.3 or less mg/L of TOC values of treated water obtained from a deionizer production process is preferably made into 0.2 or less mg/L according to the result of an experiment which this invention person conducted. Pure water which is treated water from the above-mentioned ion stripper to an ultrapure water manufacturing process: Delivery, When manufacturing ultrapure water, a TOC value can be made into 0.02 more or less mg/L by UV (ultraviolet rays) oxidation in latter ultrapure water equipments, RO processing (reverse osmotic membrane processing), etc. (Japanese Patent Application No. No. 236492 [nine to]).

[0024] Generally, although a decomposition path (a series of reactions) of a TOC component by hydroxyl radical changes with classes of quality of a decomposition object, almost all the organic substance changes to a carbon dioxide and water through low-molecular organic acids, such as a propionic acid, an acetic acid, and formic acid, in a culmination. Therefore, in a phase which almost all TOC component converted even into a low-molecular organic acid at least by oxidation treatment by hydroxyl radical, even if a TOC value and a source of TOC (class of organic substance as a TOC component) of raw water (TOC component content water) differ from each other, since there is already no part to have converted into a carbon dioxide and water of a TOC component, a TOC value in treated water after processing by hydroxyl radical enters within quite narrow limits. In processing by ozone / hydrogen-peroxide method, the TOC value range of the treated water becomes about 0.5 to 2.5 mg/L. Thus, if deionizer is further performed about obtained treated water, in 0.3 or less mg/L and almost all cases, a TOC value in treated water after deionizer will become 0.2 or less mg/L.

[0025] in addition, above-mentioned control according to a method of this invention in this case -- in addition, monitoring (monitor) of the TOC value of treated water from an ion stripper is carried out, actuation which controls a hydroxyl radical yield may be added auxiliary so that a TOC value of treated water after deionizer may become 0.3 or less mg/L, and thereby, a TOC value of treated water after deionizer can be more certainly made into 0.3 or less mg/L.

[0026] As an example was given and mentioned above, since a TOC value of treated water obtained by the ozone / hydrogen-peroxide method of this invention has fixed a correlation as a TOC value of treated water from a latter ion stripper, if a hydroxyl radical yield is controlled to become a predetermined value about a TOC value of treated water

from hydroxyl radical generating and a processor (a reaction vessel, reactor), a TOC value of treated water from an ion stripper which ***** in a TOC value of treated water from a reactor will be acquired.

[0027] In a related electronic-parts plant, such as a semiconductor and liquid crystal, although an organic reagent (for example, [isopropyl alcohol (IPA), dimethyl sulfoxide (DMSO), etc.] etc.) is used for the various purpose, washing removal of such an organic reagent that remains on the surfaces, such as a wafer, is carried out with ultrapure water, for example. Water recovery processing is usually presented with what has comparatively low TOC concentration in used ultrapure water containing the organic substance as the result. For example, water which removes a TOC component and an ion component in used ultrapure water, and is collected is used for ultrapure water manufacture. A control method of TOC component removal by the ozone / hydrogen-peroxide method of this invention can be used for TOC component removal from such used ultrapure water.

[0028] Of course, a method of this invention is applicable also to the purposes, such as complete treatment of decomposition removal and various wastewater of a minute amount organic contamination in purification of water, or sewage, in addition to TOC component removal in ultrapure water manufacture. In such a case, there is no necessity of performing an ion component removal production process especially, in many cases.

[0029] That is, in a method of this invention, the above used ultrapure water, a waterworks containing an organic contamination (it is an organic contamination with difficult decomposition especially by biological treatment) of a minute amount and industrial water, waste industrial waters, the treated water, sewage treatment water, etc. can be used as raw water.

[0030]

[A mode of implementation of invention] Although a gestalt of desirable operation of this invention is explained hereafter, this invention is not limited to these.

[0031] A ratio of the amount of ozone absorbed by the amount of supply hydrogen peroxides / underwater one is controllable by method of this invention within certainly desirable limits by measuring and using a dissolved ozone level of treated water. As a dissolved ozone monitor (a dissolved ozonometer, dissolved ozone sensor), although an electrode type or a (ultraviolet-rays UV) absorption type is sufficient for example, when there are complicated organic components, such as a surfactant, underwater, since active jamming by this organic component can be considered by UV absorption formula, to a term ** sake, the electrode type is more desirable in exact measurement.

[0032] Moreover, the hydrogen-peroxide amount of supply is also controllable by method of this invention by measuring and using ORP of treated water. as the ORP monitor (an ORP meter, ORP sensor) which uses for measurement of ORP -- for example, although an ORP monitor of almost all marketing has platinum and a silver silver chloride electrode of compound expression, he has an advantage with a cheap price compared with a dissolved ozone monitor.

[0033] Moreover, the hydrogen-peroxide amount of supply is also controllable by method of this invention by measuring and using hydrogen-peroxide concentration of treated water. Since hydrogen-peroxide concentration in treated water is always measured, an advantage of control using hydrogen-peroxide concentration is a convenient thing when a hydrogen-peroxide removal production process is in the latter part. Measurement of hydrogen-peroxide concentration can be performed to JP,56-54582,B using an automatic hydrogen-peroxide monitor (a hydrogen-peroxide meter, hydrogen-peroxide sensor) using the phenol free-wheel-plate phosphorus method of a publication.

[0034] Like previous statement, although ozone / hydrogen-peroxide method has little effect from a radical scavenger, and a comparatively high reaction rate is obtained in a high TOC concentration field, and it is the outstanding TOC component removal method since economical efficiency is also good Since a reaction rate will become low if it becomes especially low TOC concentration, when a TOC load of raw water is expensive Big hydroxyl radical generating and processor (a reaction vessel, reactor) are required. Moreover, by this method, ozone absorption efficiency to a hydrogen-peroxide content basin system is comparatively bad, and hangs a burden also on a latter ** ozonization production process (for example, an activated-carbon-treatment production process, a decomposition production process by metal catalyst, or a UV irradiation production process). A gestalt (I) of desirable operation which follows, for example, is described below when a TOC load of raw water is expensive, or (II) can also be taken.

[0035] (I) Ozonization under the ozone / the hydrogen-peroxide method for having followed this invention, and (1) alkaline conditions with a quick reaction rate and/or ozonization under (2) UV irradiation are combinable. Namely, the first production process which processes TOC component content water by the ozone / the hydrogen-peroxide method for having followed this invention, and decomposes most TOC components is followed. By being made to perform the second production process which performs ozonization under (1) alkaline conditions, and/or ozonization under (2) UV irradiation further to treated water obtained at the first production process, and ionizes all at least substantially [the remaining TOC components], and making it this appearance Compacter equipment can attain effective TOC component removal at rational processing cost. Furthermore, ** ozone gas from ozone/hydroperoxide removal

equipment can be reused as a source of ozone as a part of ozone in the second production process if needed, an ozone utilization factor can be raised, and a load to a ** ozone gas disposal system can also be mitigated (Japanese Patent Application No. No. 236493 [nine to])). since according to the result of an experiment of this invention person a case of a gestalt of this operation it turns out that a reaction rate becomes remarkably low if a TOC value of that treated water becomes below 2.5 mg/L (liter) by ozone / hydrogen-peroxide method -- desired value of a TOC value of treated water from ozone / hydrogen-peroxide processor -- for example, a 1.0 - 3.0 mg/L degree -- what is necessary is just to set up with a 1.5 - 2.5 mg/L degree preferably In addition, what is necessary is just to form equipment in this case in two steps that what is necessary is just to carry out to two steps, when using together ozonization under (1) alkaline conditions, and ozonization under (2) UV irradiation.

[0036] (II) When reusing ozone in a case where a TOC load of raw water is expensive, or ** ozone gas again, two or more reaction vessels depended on ozone / hydrogen-peroxide method carrying out decomposition processing of the TOC component by hydroxyl radical by most practical ozone / hydrogen-peroxide method may be prepared in multistage. In this case, two or more reaction vessels which decompose a TOC component by hydrogen peroxide and ozone are used for multistage. Carry out sequential reduction of the ozone amount of supply to each reaction vessel desirably, and the total ozone amount of supply is controlled by water quality desired value of treated water from a reaction vessel of the last stage. The amount of supply of pH regulator is controlled by pH value of treated water in a reaction vessel of the 1st step. It is desirable to take a method of controlling the hydrogen-peroxide amount of supply to a reaction vessel of the 1st step by measured value of treated water in this reaction vessel by ORP monitor, dissolved ozone monitor, or hydrogen-peroxide monitor (especially ORP monitor) at least. This method has the feature in controlling the amount of supply of pH regulator only by pH value of treated water in a reaction vessel of the 1st step. When this processes TOC component content water only by one step of reaction vessel, performing respectively ozone amount-of-supply control, hydrogen-peroxide amount-of-supply control, and pH regulator amount-of-supply control the optimal substantially Since there is little total number of each parameter for these control, when performing processing by ozone / hydrogen-peroxide method two or more times by two or more steps of reaction vessels to being comparatively easy It is because a processor will be complicated too much and utilization will become difficult, if a part for a count of processing will be controlled about each parameter, and is the method acquired as a result of having examined a simple system control method which can be set in this case from various angles. This point is explained below at details.

[0037] Since an yield of a hydroxy radical depends on the ozone amount of supply, control of the ozone amount of supply is the most important. Although it is better to control the ozone amount of supply by water quality data of treated water obtained from the first down stream processing (namely, reaction vessel of the 1st step) from a viewpoint which makes time lag of control the minimum, since target water quality is water quality of final-treatment water of the ozone / hydrogen-peroxide method from the last reaction vessel, it controls the total ozone amount of supply by water quality desired value of this final-treatment water.

[0038] Water quality desired value of this final-treatment water can be made into request values, such as TOC concentration (TOC value), an absorbance, or concentration of a specific organic substance, for the purpose of processing. For example, when the purposes of processing are removal (decolorization etc.) of humus in raw water (component which is 1TOC component and was colored), What is necessary is just to measure TOC concentration of the above-mentioned final-treatment water that what is necessary is just to measure an absorbance of the above-mentioned final-treatment water in UV absorption with a wavelength of 250-265nm (preferably 254nm or 260nm), when the purpose of processing is removal of all the organic substance in raw water (all TOC components). In ozone / hydrogen-peroxide method, while the organic substance generates an organic acid in a reaction process, it is decomposed into appearance mentioned above. If an organic acid generates, an underwater alkalinity component will be consumed and pH will be reduced. On the other hand, although pH will rise and a carbon dioxide will arise as a product of organic-acid decomposition if an organic acid decomposes, generated diacid-ized oxygen exists as bicarbonate etc. underwater, and works as a radical scavenger which consumes a hydroxyl radical.

[0039] Therefore, if it is going to disassemble the organic substance by one continuous system reaction vessel which supplies raw water continuously, in order that all the organic substance may react in the direction finally decomposed into a carbon dioxide and water, many bicarbonate as a radical scavenger etc. occurs in one continuous system reaction vessel, and this reduces a rate of a deployment of ozone. On the other hand, if a reaction vessel is made into plurality, since effect of a radical scavenger will decrease at least in a reaction vessel of the last stage, a total ozone utilization factor can be gathered.

[0040] In a gestalt (II) of this operation, since a lot of organic acids occur in the first 1st step reaction vessel and decomposition of an organic acid also takes place to coincidence with generation of an organic acid in a reaction vessel after it, there is little fluctuation of pH. Therefore, if pH in the 1st step reaction vessel is set as a neutral region of

pH=6.0-8.0 with sufficient processing effectiveness according to a gestalt (II) of this operation, since pH in a latter-part reaction vessel will also be kept substantial to a neutral region, the necessity of performing pH adjustment by latter-part reaction vessel is lost. If it is desirable to carry out sequential reduction of the ozone amount of supply to a reaction vessel of each stage, it makes it this appearance, a lot of organic acids can be generated as much as possible in the first 1st step reaction vessel and pH will fully be adjusted by this 1st step reaction vessel. There is very little fluctuation of pH in a latter-part reaction vessel, and it is convenient also at a point that ** ozone gas produced from the 1st step reaction vessel can also be used for a latter reaction vessel, and ** ozone gas can be used more effectively. When carrying out pH adjustment with pH regulator by the 1st step reaction vessel in the above-mentioned neutral region according to the result of an experiment of a gestalt (II) of operation by this invention person, even if it did not carry out pH adjustment henceforth [the 2nd step reaction vessel], being set to pH of the above-mentioned neutral region was checked.

[0041] In order to be dependent on each ozone amount of supply, as for the amount of hydrogen peroxides supplied to each reaction vessel on the other hand, it is desirable to control by measured value by an ORP monitor, a dissolved ozone monitor, or a hydrogen-peroxide monitor (for especially an ORP monitor to be desirable) in each reaction vessel. However, when the ozone amount of supply in the 1st step reaction vessel occupies the great portion of total ozone amount of supply, in order to simplify a control system, even if it makes it not supply a hydrogen peroxide to a latter-part reaction vessel or supplies a hydrogen peroxide of a mere constant rate to a latter-part reaction vessel, you may make it supply a hydrogen peroxide of an amount proportional to the ozone amount of supply to a latter-part (**) reaction vessel to a latter-part (**) reaction vessel.

[0042] Since supplying ** ozone gas of ozone gas supplied to the 1st step reaction vessel with a gestalt (II) of this operation as a part of 2nd step reaction vessel and/or ozone [at least] which will be further supplied to a latter reaction vessel if it exists can gather an ozone utilization factor, it is desirable. Although it generally depends for ozone absorption efficiency on ozone gas supply volume greatly, when a reaction vessel is a bubbling tower with a depth of 3m or less, before and behind ozone content gas entrainment speed 10 m/hr, ozone absorption efficiency becomes 70 - 80%. Plugging and 20 - 30% of ozone will be discharged as ** ozone gas, while not having been used by it. therefore, if this ** ozone gas is supplied as a part of 2nd step reaction vessel and/or ozone [at least] which will be further supplied to a latter reaction vessel if it exists, an ozone utilization factor can be boiled markedly and can be raised.

[0043] Moreover, a TOC component is not substantially removed from TOC component content water completely by method of this invention by processing by hydroxyl radical generated by hydrogen peroxide and ozone. Although it can leave a part not to be decomposed even into a carbon dioxide and water in a generated organic acid a little, it can remove using a deionizer device which prepared this organic-acid remainder in the latter part and pure water can be manufactured economically. As such a deionizer device, ion strippers, such as an ion exchange unit and reverse osmotic membrane (RO) equipment, can be used, for example. In this case, pure water obtained can also be sent to an ultrapure water manufacturing process, and such a means can be used for it suitable for recovery of used (**) pure water. Moreover, it is also effective to process further treated water from which it did in this way and the organic-acid remainder was removed by at least one of the oxidation means to generate the above-mentioned hydroxyl radical, and to remove further TOC components other than an organic acid which remains.

[0044] When using an ion exchange unit for removing the remainder of an organic acid generated by decomposition of such a TOC component, anion exchange resin is used at least. using together anion exchange resin and cation exchange resin, in order to manufacture pure water except for various ion components including a residual organic acid -- desirable -- these resin -- a mixed bed type and a laminating type -- another -- a column -- it can use by methods, such as a type. In addition, a judgment of a stage of the regeneration of ion exchange resin can be made with conductivity of ion-exchange-treatment water which flows out of an ion exchange unit.

[0045] Moreover, since an organic-acid component generated by decomposition of a TOC component has fundamentally good biodegradability, biological treatment methods, such as an activated sludge process, can be presented with retentate (reject water) produced by playback wastewater produced by the regeneration of ion exchange resin, or reverse osmotic membrane processing, and it can mineralize an organic-acid component (generation of CO₂ and H₂ O).

[0046] In addition, in the case of purification of water, although a method of this invention is applicable not only to a case of pure water manufacture mentioned above but purification of water, activated-carbon-treatment equipment is installed in it, so that you may surely say to the latter part of ozone/hydroperoxide removal equipment for the purpose of safety reservation (removal of a by-product which is not desirable) as potable water, and residual oxidizer removal. Therefore, biodegradation of the organic-acid component generated by decomposition of a TOC component is easily carried out by microorganism which grew on the surface of activated carbon in this activated-carbon-treatment equipment.

[0047] Next, a gestalt (II) of this operation is explained in detail, referring to drawing 4 which is system flow drawing showing an example of a TOC component stripper for carrying out a gestalt (II) of desirable operation of above-mentioned this invention. Raw water (TOC component content water) is introduced into a reactor (reaction vessel) 201 by bottom counterflow method for a start [bubbling tower type] via raw water Rhine 205. Ozonization gas which occurred with an ozonator 230 is supplied from the lower part of the first reactor 201 via the ozonization gas line 231, and is sent to the second reactor 261 via the ** ozone gas line 233 after a reaction. Treated water obtained from the lower part of a reactor 201 for a start [bubbling tower type] is supplied to the second reactor 261 via first reactor treated water Rhine 202. The pH monitor 203 and the ORP monitor 204 are attached in the middle of first reactor treated water Rhine 202, respectively. Although such monitors can also be attached to a reactor main part, it is more convenient to attach to treated water Rhine from viewpoints, such as these monitors' maintenance, generally.

[0048] The pH signal 240 of the first reactor treated water obtained from the pH monitor 203 is inputted into the pH controller (pH controller) 241, and the output signal 242 from the pH controller 241 is sent to pH regulator (usually alkali chemicals) perfusion pump 243, and it controls a speed of supply of pH regulator supplied via pH regulator supply line 244 if needed so that pH of treated water may serve as a predetermined value.

[0049] On the other hand, the ORP signal 250 of the first reactor treated water from the ORP monitor 204 is inputted into the ORP controller (ORP controller) 251, and the output signal 252 from the ORP controller 251 is sent to the hydrogen-peroxide feed pump 253, and it controls a speed of supply of a hydrogen peroxide supplied via the hydrogen-peroxide supply line 254 so that ORP of the first reactor treated water may serve as a predetermined value.

[0050] In ozone / hydrogen-peroxide method, an addition (supply) ratio of optimal hydrogen peroxide and ozone exists substantially. An addition ratio of a hydrogen peroxide and ozone affects an ORP value, a residual hydrogen-peroxide concentration value, and a residual ozone level value of treated water so that drawing 2 and drawing 3 which were obtained in the following example may show. Therefore, the hydrogen-peroxide amount of supply is controllable using ORP of treated water. Of course, although a residual hydrogen-peroxide concentration value or a residual ozone level value of treated water can also be used instead of ORP, when point of inflection of ORP being the most remarkable and an ORP monitor take into consideration that it is the handiest price in these monitors, control using ORP is desirable.

[0051] On the other hand, some second reactor treated water circulates via a circulation line 263 with a circulating pump 262, the ejector mechanism 265 which absorbs ** ozone gas is attached near [outlet] a circulation line 263 in the second reactor 261, and vapor-liquid mixture from ejector mechanism 265 is sent to the second reactor 261. A blower (blower) and a line mixer (inch-linemixer) can also be used instead of ejector mechanism (ejector). Moreover, ozone gas used by the second reactor with a gestalt of this operation can also replace these part or all with ozone gas which branches from an ozonator 230 and was sent, although those all are ** ozone gas from the first reactor. ** ozone gas from the second reactor 261 is discharged via the ** ozone gas line 264. Usually, once it processes ** ozone gas with an ozonolysis catalyst etc., it is emitted into atmospheric air.

[0052] Although treated water from the second reactor is discharged via second reactor treated water discharge Rhine 268 which has branching Rhine 266 The ORP signal 281 is sent by one more ORP monitor 280 attached in the middle. So that the output signal 283 sent from the ORP controller 282 into which this ORP signal 281 was inputted may be sent to the hydrogen-peroxide feed pump 284 and ORP in the second reactor may serve as a predetermined value A speed of supply of a hydrogen peroxide sent via the hydrogen-peroxide supply line 285 is controlled.

[0053] Moreover, the second reactor treated water which flowed into branching Rhine 266 is sent to TOC analyzer 267 in order to measure the TOC concentration. The TOC signal 220 of the second reactor treated water from TOC analyzer 267 is inputted into the TOC controller (TOC controller) 221, and the output signal 222 from the TOC controller 221 is sent to an ozonator 230, and it controls an ozone yield (usually ozone level) so that TOC concentration of the second reactor treated water serves as a predetermined value. Here, although TOC concentration is used for control of the ozone amount of supply, a decomposition object may use other input signals. For example, when a decomposition object is underwater humus, an absorbance in ultraviolet radiation (UV) with a wavelength of 250-265nm (preferably 254nm or 260nm) can be used, or when decomposition objects are other specific organic substance, an absorbance in UV absorption wavelength peculiar to the organic substance etc. can also be used.

[0054] After the great portion of second reactor treated water removes an underwater residual oxidizer (ozone and hydrogen peroxide) by activated carbon filter 270 via second reactor treated water Rhine 268, an ion component, especially an organic-acid component are removed by the deionizer device 271, and final-treatment water (it is the semantics called final-treatment water in this equipment, and when using for ultrapure water manufacture etc., it stands to reason that it is processed further) is obtained from final-treatment water Rhine 272. Of course, depending on the purpose, the deionizer device 271 is not sometimes required. Moreover, although an activated carbon filter 270 may be formed even when a deionizer device is excluded, as an activated carbon filter, a biological slime reaction vessel (reaction vessel in which a microorganism was made to grow on the surface of activated carbon, and biological slime

was made to form) is used in this case in many cases.

[0055] Furthermore, although a gestalt of above-mentioned operation has been processing by two steps of reaction vessels about TOC component removal, it can also perform processing by three or more steps of reaction vessels if needed.

[0056]

[Example] It cannot be overemphasized that this invention is limited to an example and there is not hereafter although an example explains this invention concretely.

[0057] The equipment used for drawing 1 in the example is shown. The 30l. reactor (reaction vessel) 101 processes the TOC component content water as raw water, and carries out oxidative degradation of the TOC component in raw water for a hydrogen peroxide and ozone. Water is supplied to raw water by the reactor 101 from raw water Rhine 141 with a raw water conveying pump 140. While a TOC value is measured with TOC analyzer 120, the signal 122 for ozonator control is transmitted from the PID-control machine 121 based on this TOC value and some treated water from a reactor 101 controls an ozonator 130, it has some other treated water in a dissolved ozone level by ORP and the dissolved ozone monitor 161, and it has pH measured by the pH monitor 170 by the ORP monitor 160. In addition, actual equipment is enough if it has one side of an ORP monitor and a dissolved ozone monitor. Based on the measured value of ORP or a dissolved ozone level, the signal 163 for hydrogen-peroxide pump controls is sent from the PID-control machine 162, and the hydrogen-peroxide pump 150 is controlled. The ozonization gas produced with the ozonator 130 is poured into a reactor 101 through the ozonization gas line 131. In an example and the example of a comparison, although ozone dissolution in a reactor 101 was performed through the diffuser (diffusion plate), other means, such as ejector mechanism (ejector) and a line mixer (inch-line mixer), can also be used. A hydrogen peroxide is supplied to a reactor 101 by the hydrogen-peroxide feed pump 150 through the hydrogen-peroxide supply line 151. Moreover, based on the measured value of pH, the signal 172 for pH regulator perfusion pump control is sent from the PID-control machine 171, pH regulator perfusion pump 173 is controlled, and pH regulator is poured into a reactor 101 through pH regulator impregnation Rhine 174 if needed. the treated water by which water was supplied by the activated carbon filter 111 through treated water Rhine 110 to the great portion of other treated water from a reactor 101, the oxidizer (a hydrogen peroxide, ozone) which remains here was disassembled, and activated carbon treatment was carried out -- ion exchange resin -- water is supplied by the column 112, the ion exchange removes an organic acid etc. here, and it flows into ion-exchange-treatment water Rhine 113 as treated water after the ion exchange. In addition, 133 is a reactor exhaust gas exhaust pipe.

[0058] In the equipment shown in example 1 drawing 1 to a reactor 101 by the rate of flow of 20 L/hr, and the hydraulics-residence time of 1.8hr(s) Letting water flow via raw water Rhine 141 with a raw water conveying pump 140 by using various kinds of TOC component content water as raw water It is made to dissolve into raw water with the diffusion plate which sent the ozonization gas generated by silent discharge in the ozonator 130 to the reactor 101 via the ozonization gas line 131 by ozone / TOC ratio-of-concentration =20-30/1, and was installed in the lower part and which is not illustrated. Again The hydrogen peroxide was continuously supplied to the reactor 101 via the hydrogen-peroxide supply line 151 by the hydrogen-peroxide feed pump 150. The each TOC component content underwater source of TOC is IPA (isopropyl alcohol), DMSO (dimethyl sulfoxide), or NMP (N-methyl pyrrolidone), it dissolves so that TOC concentration may become ultrapure water with 7 mg/L about such a source of TOC, and it prepares TOC component content water. In the equipment of drawing 1, the TOC value of treated water after being processed by the hydroxyl radical by the reactor 101 is measured on-line by C bus 810 mold TOC analyzer [120 by the C bus company (U.S.)]. Although it had become the configuration which can control the measurement signal from TOC analyzer 120 in the PID-control vessel 121, and can control delivery and an ozone yield to a predetermined value, since the TOC value of raw water was fixed, in each experiment of this example, the ozone yield was fixed. Moreover, in the equipment of drawing 1, the dissolved ozone level and ORP value of treated water after being processed by the hydroxyl radical by the reactor 101 are measured on-line by the dissolved ozone monitor 161 and the ORP monitor 160, respectively. Although it has composition which can control the measurement signal from the dissolved ozone monitor 160 or the ORP monitor 161 so that a dissolved ozone level or an ORP value becomes the PID-control machine 162 in a predetermined range about the output of the pump 150 for delivery and hydrogen-peroxide supply In each experiment of this example, it wrote as the object of examination of the ratio relation between the amount of supply hydrogen peroxides, and the amount of ozone absorbed underwater, and experimented by changing the amount of supply of a hydrogen peroxide gradually. pH of the water in a reactor 101 was uniformly maintained before and behind 7.0. the treated water from a reactor 101 -- the activated carbon of an activated carbon filter 111 -- ion exchange resin after disassembling an oxidizer (a hydrogen peroxide and ozone) -- the ion exchange was carried out with the ion exchange resin in a column 112 (the object for ultrapure water which mixed the strongly acidic cation exchange resin of H form, and the strongly basic anion exchange resin of OH form by the capacity factor of 1:1 -- "Amberlite ESG-1

[the ORGANO CORP. sale]" was used), and the ion-like organic substance was removed. The result of each experiment was summarized to drawing 2 and drawing 3.

[0059] The weight ratio of the ozone absorbed in a supply hydrogen peroxide / raw water when drawing 2 processes IPA content water as raw water. The dissolved ozone level of (it is hereafter called an "H₂ O₂/O₃ pile quantitative ratio") and treated water (it measures by the dissolved ozone monitor 161), The relation between hydrogen-peroxide concentration (phenol free-wheel-plate phosphorus was added to the sampled treated water, and it asked by the colorimetric analysis [the phenol free-wheel-plate phosphorus method] using a colorimetric method [spectrophotometric analysis]) and ORP (it measures by the ORP monitor 160) is shown. In drawing 2, O expresses a dissolved ozone level, ** expresses hydrogen-peroxide concentration, and - expresses ORP. It is H₂ O₂ / O₃ so that drawing 2 may show. In the 0.15 neighborhoods, the dissolved ozone level of treated water and the point of inflection of ORP appeared [the weight ratio]. It is H₂ O₂ / O₃ before and behind plugging and this point of inflection. ORP of treated water was crossed to the range of about 200mV - 900mV, and changed rapidly at small change of about 0.04 of a weight ratio, and the dissolved ozone level of treated water was also crossed to the range of about 1 mg/L - 3 mg/L, and changed rapidly. On the other hand, the point of inflection of the hydrogen-peroxide concentration which remains in treated water is H₂ O₂ / O₃, although there was nothing if clear. A weight ratio is the 0.3 neighborhoods to H₂ O₂ / O₃. Along with the rise of a weight ratio, hydrogen-peroxide concentration rose remarkably. Although there was a difference between the case where IPA content water is processed, and some also when DMSO content water and NME content water were processed as raw water, the almost same orientation was shown.

[0060] Drawing 3 is H₂ O₂ at the time of processing IPA content water as raw water / O₃. The relation between a weight ratio and the ratio (henceforth [TOC component residual percentage is expressed and] the "TOC/TOC₀ ratio of concentration") of the TOC concentration of the TOC concentration / raw water of treated water is shown. It is H₂ O₂ / O₃ so that clearly from drawing 3. A weight ratio sets in the 0.15 neighborhoods and it is TOC/TOC₀. The point of inflection of the ratio of concentration appears, and it is H₂ O₂ / O₃. It is TOC/TOC₀ even if a weight ratio enlarges the amount of supply of a hydrogen peroxide from 0.15. It turned out that the ratio of concentration hardly changes but there is almost no effect in removal of a TOC component. Since H₂ O₂ / 3-fold [O] quantitative ratio, on the other hand, increased residual hydrogen-peroxide concentration from the 0.3 neighborhoods remarkably so that clearly from drawing 2, it is H₂ O₂ / O₃. It turns out that it is desirable to set up the hydrogen-peroxide amount of supply so that a weight ratio may become within the limits of 0.1-0.25. Although there is a difference between the case where IPA content water is processed, and some also when DMSO content water and NMP content water are processed as raw water, the almost same orientation is shown, and it is H₂ O₂ / O₃. Weight ratio = it turned out that it is desirable to set up the hydrogen-peroxide amount of supply so that it may become within the limits of 0.1-0.25.

[0061]

[Effect of the Invention] According to this invention, it makes it possible to remove a TOC component from TOC component content water efficiently by [with the effective hydrogen-peroxide amount of supply] using an ORP monitor, a dissolved ozone monitor, or a hydrogen-peroxide monitor as a control means, maintaining the ratio of a request of the hydrogen-peroxide amount of supply and the ozone amount of supply (the amount of ozone absorbed underwater).

[0062] In case decomposition removal of a TOC component is performed to multistage using two or more reaction vessels depended on ozone / hydrogen-peroxide method. If only the pH value of the treated water in the reaction vessel of the 1st step is measured, this should just control by the reaction vessel of the 1st step near neutrality with pH regulator if needed and it does so. In the reaction vessel of the 2nd step (henceforth), since decomposition and generation of an organic acid take place and it is maintained by the pH value near neutrality, especially the control for pH adjustment is unnecessary.

[Translation done.]